

0 Multi-record Families  
1 Individual Record  
0 Non-patent Records

Answer 1

SET SMARTSELECT OFF  
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF  
SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-

YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N) :y

L22 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 2000-500116 [45] WPIDS

DNN N2000-370718 DNC C2000-150211

TI Composite particles, useful for chemical mechanical polishing in the manufacture of semiconductor devices, comprise polymer particles with metal compound and/or silica particle sections.

DC A85 E19 L03 P61 U11

IN HATTORI, M; IIO, A; MATSUI, Y; MINAMIHABA, G; MOTONARI, M; OKUMURA, K; YANO, H

PA (JAPS) JSR CORP: (TOKE) TOSHIBA KK

CYC 26

PI EP 1020488 A2 20000719 (200045) \* EN 22p  
R: AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO

SE SI

JP 2000204352 A 20000725 (200048) 10p

JP 2000204355 A 20000725 (200048) 9p <--

KR 2000053505 A 20000825 (200121)

ADT EP 1020488 A2 EP 2000-100909 20000118; JP 2000204352 A JP 1999-9902 19990118; JP 2000204355 A JP 1999-9906 19990118; KR 2000053505 A KR 2000-1945 20000117

PRAI JP 1999-9906 19990118; JP 1999-9902 19990118

AN 2000-500116 [45] WPIDS

AB EP 1020488 A UPAB: 20000918

NOVELTY - New composite particles comprise polymer particles having:

(i) a metal compound section (a metalloxane bond-containing section and/or a metal oxide particle section, provided that titanium is not the metal of the metalloxane bond-containing section) and/or

(ii) a silica particle section

formed directly or indirectly on the polymer particles.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) A process for producing the particles comprising.

(a) chemically bonding part of a coupling compound to polymer particles and then at least one of:

(b) chemically bonding (and optionally polycondensing) a compound of formula (I) and/or

(c) chemically bonding colloidal alumina, titania, zirconia, ceria and/or silica to another part of the coupling compound.

(2) A similar process in which step (a) is omitted.

(3) An aqueous dispersion of the particles.

(4) A process for manufacturing semiconductor devices which utilizes the aqueous dispersion for chemical mechanical polishing.

RnM(OR')z-n (I)

R = 1-8C monovalent organic;

R' = 1-5C alkyl, 2-6C acyl or 6-9C aryl;

M = Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ta, W

Pb or Ce;

z = the valency of M; and

n = 0 to (z-1).

USE - The aqueous dispersion of the composite particles is used in chemical mechanical polishing in the manufacture of semiconductor devices

(claimed) e.g. magnetic discs or wafers. The particles can also be used in cosmetics, electronic, optical, magnetic, conductive, sensor, UV-resistant, masking and coating materials, paints, spacers, (photo)catalysts, fillers, electronic material film lubricants, diagnostic agents, drugs, toners, resin modifiers, inks and adsorbing agents etc.

ADVANTAGE - The particles have adequate strength and hardness, excellent heat resistance and suitable flexibility to be used in a wide variety of applications.  
Dwg. 0/0

=> FSE JP2000269170/PN

SEA JP2000269170/PN  
L23 1 JP2000269170/PN

FSE  
\*\*\* ITERATION 1 \*\*\*

SET SMARTSELECT ON  
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING OFF  
SET COMMAND COMPLETED

SEL L23 1- PN,APPS  
L24 SEL L23 1- PN APPS : 10 TERMS

SEA L24  
L25 1 L24

DEL L25- Y  
FSORT L23  
L25 1 FSO L23

0 Multi-record Families  
1 Individual Record Answer 1  
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF  
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF  
SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-  
YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N):y

L25 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT  
AN 2000-620128 [60] WPIDS  
DNN N2000-459618 DNC C2000-185893  
TI Aqueous dispersion for chemical mechanical polishing, useful e.g. in manufacture of semiconductor devices, especially formation of embedded wiring, comprising polymer- and inorganic- particles.  
DC A97 B07 D21 G02 J04 L03 P61 U11  
IN HATTORI, M; IIO, A; MATSUI, Y; MINAMIHABA, G; OKUMURA, K; YANO, H  
PA (JAPS) JSR CORP; (TOKE) TOSHIBA KK  
CYC 27  
PI EP 1036836 A1 20000920 (200060)\* EN 30p  
R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT  
RO SE SI  
JP 2000269169 A 20000929 (200063) 8p  
JP 2000269170 A 20000929 (200063) 9p <--

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204355

(P2000-204355A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>           | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考) |           |
|-------------------------------------|-------|---------------|--------------|-----------|
| C 0 9 K 3/14                        | 5 5 0 | C 0 9 K 3/14  | 5 5 0 D      | 3 C 0 5 8 |
|                                     |       |               | 5 5 0 J      | 4 G 0 7 6 |
|                                     |       |               | 5 5 0 M      | 4 J 0 3 7 |
| B 2 4 B 37/00                       |       | B 2 4 B 37/00 | H            |           |
| C 0 1 F 7/02                        |       | C 0 1 F 7/02  | Z            |           |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く |       |               |              |           |

(21) 出願番号 特願平11-9906

(22) 出願日 平成11年1月18日 (1999.1.18)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

JSR

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 元成 正之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 服部 雅幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合粒子及びその製造方法並びに研磨剤及び水系分散体

## (57) 【要約】

【課題】 十分な強度及び硬度を有し、耐熱性に優れる複合粒子及びその製造方法、並びにこの複合粒子を含有する研磨剤及び水系分散体を提供する。

【解決手段】 ジビニルベンゼン重合体粒子にシランカップリング等を結合させ、これに特定の金属アルコキシド、コロイド状の金属酸化物、コロイド状のシリカを反応させ、重合体粒子の内部及び表面の少なくとも一部にメタロキサン結合含有部、金属酸化物粒子部からなる金属化合物部等を形成する。この金属化合物部等は、シランカップリング剤を用いずに形成することもできる。また、メタロキサン結合含有部、金属酸化物粒子部等は、重合体粒子にシランカップリング剤などを介して、或いは直接、化学結合及び／又は非化学結合によって結合されていることが好ましいが、結合はせずに捕捉されている状態であってもよい。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体粒子と、該重合体粒子に直接的に又は間接的に形成される金属化合物部（メタロキサン結合含有部及び金属酸化物粒子部のうちの少なくとも一方であり、該メタロキサン結合含有部を構成する金属としてチタンは除く。）及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方と、を有することを特徴とする複合粒子。

【請求項2】 上記金属化合物部及び上記シリカ粒子部の少なくとも一部が、上記重合体粒子にその一部が化学結合された連結用化合物の他部に化学結合されている請求項1記載の複合粒子。

【請求項3】 上記金属化合物部及び上記シリカ粒子部の少なくとも一部が、上記重合体粒子に直接的に化学結合されている請求項1記載の複合粒子。

【請求項4】 上記金属酸化物粒子部は、アルミナ粒子部、チタニア粒子部及びジルコニア粒子部のうちの少なくとも1種により構成される請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載の複合粒子。

【請求項5】 重合体粒子に連結用化合物の一部を化学結合させ、その後、該連結用化合物の他部に、(1) 下記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び(2) 下記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、上記重合体粒子に間接的に金属化合物部及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方を形成させることを特徴とする複合粒子の製造方法。  
①一般式、 $R_nM(OR') \dots$  (Rは炭素数1～8の1価の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアシル基又は炭素数6～9のアリール基であり、MはAl、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb又はCeであって、zはMの原子価である。nは0～(z-1)の整数であり、nが2以上である場合、Rは同一であってもよく、異なってもよい。また、(z-n)が2以上である場合、R'は同一であってもよく、異なってもよい。) で表される化合物。

②コロイド状のアルミナ、コロイド状のチタニア、コロイド状のジルコニア及びコロイド状のシリカのうちの少なくとも一種。

【請求項6】 上記連結用化合物がシランカップリング剤である請求項5記載の複合粒子の製造方法。

【請求項7】 重合体粒子の存在下、該重合体粒子に、(1) 下記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び(2) 下記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、該重合体粒子に直接的に金属化合物部及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方を形成させることを特徴とする複合粒子の製造方法。

①一般式、 $R_nM(OR') \dots$  (Rは炭素数1～8の1価の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基、炭素数

2

2～6のアシル基又は炭素数6～9のアリール基であり、MはAl、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb又はCeであって、zはMの原子価である。nは0～(z-1)の整数であり、nが2以上である場合、Rは同一であってもよく、異なってもよい。また、(z-n)が2以上である場合、R'は同一であってもよく、異なってもよい。) で表される化合物。

10 ②コロイド状のアルミナ、コロイド状のチタニア、コロイド状のジルコニア及びコロイド状のシリカのうちの少なくとも一種。

【請求項8】 請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の複合粒子又は請求項5乃至7のうちのいずれか1項に記載の方法により製造される複合粒子を含有することを特徴とする研磨剤。

【請求項9】 請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の複合粒子又は請求項5乃至7のうちのいずれか1項に記載の方法により製造される複合粒子と水とを含有することを特徴とする水系分散体。

20 【請求項10】 研磨剤に用いる請求項9記載の水系分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複合粒子及びその製造方法、並びにこの複合粒子を含有する研磨剤、及び複合粒子と水とを含有する水系分散体に関する。本発明の複合粒子は、十分な強度及び硬度を有し、耐熱性に優れ、化粧品、電子材料、磁性材料、コーティング材、塗料、スプレーサ、光学材料、触媒、光触媒、充填材、電子材料フィルム易滑剤、診断薬、医薬、導電材料、センサ材料、トナー、樹脂改質剤、インク、吸着剤、耐紫外線材料、隠蔽材料等として使用することができ、更に、磁気ディスク用の研磨剤等の研磨材料などとして、特に水系分散体の形態で利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、標準粒子、診断薬用担体粒子、滑剤等の用途においては、ビニル単量体等を共重合して得られる粒径分布の狭い重合体粒子が用いられている。しかし、この重合体粒子は強度及び耐熱性が必ずしも十分ではなく、標準粒子或いは滑剤等として用いる場合に、過大な剪断応力が加わったり、高温に晒されたりすると、粒子が変形若しくは崩壊することがあり、その用途が制限されている。これらの問題点に対応するため、架橋性ビニル単量体等を共重合させて高度に架橋させた共重合体からなる粒子も提案されている。しかし、このような架橋重合体からなる粒子は無機系粒子と比較して硬度が低く耐熱性も不十分のため、広範な用途において使用し得るものではない。

50 【0003】 また、電子材料、磁性材料、耐熱材料、研

3

磨材料等の用途においては、多数の金属化合物からなる粒子が使用されており、用途の多様化のため種々の複合粒子が提案されている。そのような複合粒子としては、酸化鉄粒子をケイ素化合物によって被覆することにより、熱処理によって針状の磁性体を製造する際に、その形崩れ、磁性体間の焼結等が防止される複合粒子、粉末冶金のための強度の大きい材料として使用される鉄粉を銅によって被覆した複合粒子、及び酸化鉄粒子を酸化アンチモン及び酸化アルミニウムによって被覆し、その耐熱性を向上させた複合粒子等が挙げられる。しかし、これらの複合粒子はいずれも金属化合物からなるものであり、硬度が高すぎるため用途の多様化に必ずしも十分に対応することができるものではない。そのため、適度な硬度を有する複合粒子の開発が、特に、電子材料、磁性材料、光学材料、研磨材料等の分野において必要とされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、重合体粒子の内部及び表面に金属化合物部等を設けることにより、十分な強度、硬度を有し、耐熱性に優れ、且つ適度に柔軟であって、前記のような広範な用途において使用し得る複合粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、この複合粒子を含有する研磨剤、及び複合粒子と水とを含み、電子材料、磁性材料、光学材料等、各種の用途において有用な水系分散体、特に、磁気ディスク等の研磨に用いられる水系分散体を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】第1発明の複合粒子は、重合体粒子と、該重合体粒子に直接的に又は間接的に形成される金属化合物部（メタロキサン結合含有部及び金属酸化物粒子部のうちの少なくとも一方であり、該メタロキサン結合含有部を構成する金属としてチタンは除く。）及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方と、を有することを特徴とする。

【0006】また、第5発明の複合粒子の製造方法は、重合体粒子に連結用化合物の一部を化学結合させ、その後、該連結用化合物の他部に、（1）前記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び（2）前記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、上記重合体粒子に間接的に金属化合物部及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方を形成させることを特徴とする。

【0007】更に、第7発明の複合粒子の製造方法は、第5発明において使用されている連結用化合物を用いることなく、重合体粒子の存在下、（1）前記①を化学結合させる若しくは化学結合させるとともに重縮合させる、及び（2）前記②を化学結合させる、のうちの少なくとも一方により、該重合体粒子に直接的に金属化合物

4

部及びシリカ粒子部のうちの少なくとも一方を形成させることを特徴とする。

【0008】上記「重合体粒子」は、各種の単量体を重合させて得られる重合体からなる粒子である。単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン及びジビニルベンゼン等の不飽和芳香族化合物類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類、並びにアクリロニトリル等の不飽和ニトリル類などを使用することができる。また、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアクリレート及びアリルメタクリレート等のアクリル酸エステル類或いはメタクリル酸エステル類を用いることもできる。

【0009】更に、ブタジエン、イソブレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド及びN-メチロールメタクリルアミド等を使用することもできる。これらの単量体は1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この重合体粒子に水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等の官能基を導入することもできる。このように重合体粒子に官能基を導入した場合は、シランカップリング剤等の連結用化合物を要することなく、重合体粒子に直接的に金属化合物部或いはシリカ粒子部を形成することができる。しかし、特に、導入された官能基と反応し得る官能基を有するシランカップリング剤等を併用した場合は、金属化合物部或いはシリカ粒子部と重合体粒子との結合がより促進され、更に優れた性能の複合粒子を得ることができる。

【0010】重合体粒子は、これら単量体を乳化重合、懸濁重合及び分散重合等、各種の方法によって重合することによって得ることができる。これらの重合方法によれば、重合条件等によって重合体粒子の粒径を適宜調整することができる。更に、塊状等の重合体を粉砕し、所要の粒径の重合体粒子とすることもできる。また、特に、強度等が大きく、耐熱性に優れる重合体粒子を必要とする場合は、重合体粒子を製造するに際し、多官能の単量体を併用し、分子内に架橋構造を導入することができる。この架橋構造は、重合体粒子の製造過程において、又は重合体粒子を製造した後、化学架橋、電子線架橋等の方法によって導入することもできる。

【0011】重合体粒子としては、上記の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリオレフィン等の各種の重合体からなる粒子を用いることもでき、これらの重合体粒子においても、上記と同様に官能基を

導入することができ、更に、分子内に架橋構造を導入することもできる。

【0012】重合体粒子の形状は特に限定されないが、より球形に近いものが好ましい。そのLASER PARTICLE ANALYZER PAR-III (大塚電子株式会社製) によって測定した平均粒径は0.02~50 $\mu$ mであることが好ましく、特に0.05~20 $\mu$ m、更には0.05~1.0 $\mu$ mであることがより好ましい。この平均粒径が0.02 $\mu$ m未満であると、粒子が凝集し易く、50 $\mu$ mを越えると、水系分散体とした場合に、分散安定性に劣り好ましくない。

【0013】上記「金属化合物部」及び上記「シリカ粒子部」は、その少なくとも一部が直接的に或いは間接的に重合体粒子に化学的又は非化学的に結合されているが、第2及び第3発明のように「化学結合」されていることが特に好ましい。それによって、これらが容易に重合体粒子から脱落するといった問題を生ずることがない。尚、この化学結合としては、イオン結合及び配位結合等が挙げられるが、共有結合であれば特に強固に結合されるためより好ましい。また、非化学結合としては、水素結合、表面電荷結合、絡み合い結合、アンカー効果結合等が挙げられる。

【0014】更に、上記「金属酸化物粒子部」は、第4発明のように、「アルミナ粒子部」、「チタニア粒子部」又は「ジルコニア粒子部」により構成されていてもよいし、これらのすべてによって構成されていてもよい。また、これらアルミナ粒子部、チタニア粒子部及びジルコニア粒子部、並びに第1乃至3発明のシリカ粒子部は、重合体粒子の内部及びその全表面に形成されていてもよいし、それらの一部に形成されていてもよい。更に、上記「メタロキサン結合含有部」は、単分子によって構成されていてもよいが、2分子以上の連鎖構造であることが好ましい。連鎖構造である場合、線状であってもよいが、2次元又は3次元構造であればより好ましい。

【0015】メタロキサン結合含有部及び各粒子部は、上記のようにして形成することができる他、以下に記載の構成とすることができる。

(1) メタロキサン結合含有部と各粒子部のすべてが重合体粒子に直接的に若しくは間接的に化学的に或いは非化学的に結合されていてもよいし、いずれか1種以上が重合体粒子に結合されていてもよい。

(2) 重合体粒子に結合されたメタロキサン結合含有部或いは各粒子部の中間部位或いは端部に他のものが結合されていてもよい。

(3) 重合体粒子に結合されておらず、且つ重合体粒子に結合されたメタロキサン結合含有部或いは各粒子部にも結合されていないメタロキサン結合含有部或いは各粒子部が、重合体粒子に化学的に或いは非化学的に結合しているメタロキサン結合含有部或いは各粒子部によって

捕捉されていてもよい。

【0016】金属化合物部或いはシリカ粒子部は、第7発明のように、これらが重合体粒子に直接結合され、形成されていてもよいし、第5発明のように、シランカップリング剤等の連結用化合物を介して結合され、形成されていてもよい。この第5発明においては、重合体粒子と前記①及び②のうちの少なくとも一方との間に介在し、それらを連結させるための上記「連結用化合物」が使用される。この連結用化合物としては、シランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタニウム系カップリング剤及びジルコニウム系カップリング剤等のカップリング剤を使用することができるが、第6発明のように、シランカップリング剤が特に好ましい。このシランカップリング剤としては、下記の(イ)、(ロ)及び(ハ)が挙げられる。

【0017】(イ) ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等、(ロ)  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等、(ハ) N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン及び $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等。

【0018】これらのシランカップリング剤としては、重合体粒子に導入される水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等の官能基と容易に反応し得る官能基を分子内に有するものが好ましい。例えば、カルボキシル基が導入された重合体粒子の場合には、エポキシ基、アミノ基を有する上記(ロ)及び(ハ)のシランカップリング剤が好ましい。これらのうちでも、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及びN- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0019】更に、アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、チタニウム系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート等を挙げることができる。これらの各種カップリング剤はそれぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、異なった種類のカップリング剤を併用することもできる。

【0020】重合体粒子と前記①の化合物、或いは②のコロイド状物質との間に介在するカップリング剤の使用量は、重合体粒子が有する、或いはこの粒子に導入される官能基1モルに対して、好ましくは0.1~50モルである。この使用量は特に0.5~30モル、更には1.0~20モルとすることがより好ましい。このカッ

7

ブリッジ剤の使用量が0.1モル未満であると、金属化合物部或いは各粒子部が重合体粒子に十分に強固に結合されず、重合体粒子から脱落し易くなるため好ましくない。また、使用量が50モルを越えると、カップリング剤分子の縮合反応が進行し、重合体粒子を構成する分子との反応以外に新たな重合体が生成し、化合物部の重合体粒子への結合が妨げられることがある。尚、このカップリング剤を重合体粒子に化学結合させる際に、反応を促進するため酸及び塩基等の触媒を用いることもできる。また、反応系を昇温させて反応を促進させることもできる。

【0021】上記「一般式、 $R_nM(OR')_{3-n}$ 」によって表される化合物において、MはAl、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb又はCeである。また、この一般式におけるRとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基及びn-ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、ビニル基、並びにグリシドプロピル基などの1価の有機基が挙げられる。更に、R'としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びiso-プロピル基等のアルキル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基及びカプロイル基等のアシル基、並びに、フェニル基及びトリル基等のアリール基などを挙げることができる。尚、R及びR'が2個以上である場合、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。

【0022】Mとしては特に好ましくはAl及びZrであり、以下、Mがこれらの元素である場合について説明する。MがAlである化合物としては、アルミニウムエトキシド等が挙げられ、MがZrである化合物としては、ジルコニウム-tert-ブトキシド等を挙げることができる。これらの化合物によってメタロキサン結合含有部及びアルミナ粒子部又はジルコニア粒子部が形成される。これらの化合物は1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、MがAl又はZrである化合物を併用することもできる。更に、上記の(z-n)は1以上であり、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、その場合は、より緻密なメタロキサン結合含有部が形成される。

【0023】また、これらの化合物としては、前記の一般式によって表されるものばかりでなく、この化合物の加水分解物及び部分縮合物のうちの少なくとも一方を使用することもできる。前記の一般式の化合物は特に操作をしなくても加水分解或いは部分縮合するものであるが、必要であれば予め所要割合を加水分解或いは部分縮合させたものを用いることもできる。

【0024】これらの化合物の使用量は、 $Al_2O_3$ 或いはZrO<sub>2</sub>換算で、重合体粒子に対して重量比で0.001~100とすることが好ましい。この重量比は、特

8

に0.005~50、更には0.01~10とすることがより好ましい。この重量比が0.001未満であると、金属化合物部が重合体粒子の内部及び表面に十分に形成されない。一方、この重量比が100を超えると、重合体粒子の硬度が高くなりすぎるため好ましくない。

【0025】第5及び第7発明において、上記「コロイド状のアルミナ」、上記「コロイド状のチタニア」、上記「コロイド状のジルコニア」及び上記「コロイド状のシリカ」は、水等の分散媒に分散した平均粒径5~500nmのアルミナ、チタニア、ジルコニア或いはシリカの微粒子である。これらの微粒子は、アルカリ水溶液において粒成長させる方法、或いは気相法等によって調製することができ、実用上、これらを水等の分散媒に分散させたコロイドとして使用される。また、コロイド状のチタニア及びコロイド状のシリカは、コロイド状のアルミナ及びジルコニアと同様に、前記の一般式、 $R_nM(OR')_{3-n}$ において、MがTi又はSiである化合物から生成させることができ、それによってチタニア粒子部或いはシリカ粒子部を形成させることもできる。

【0026】これらの微粒子は重合体粒子と何ら結合することなく、アルミナ粒子部、チタニア粒子部、ジルコニア粒子部若しくはシリカ粒子部を構成していてもよい。但し、その場合は、メタロキサン結合含有部等によって捕捉されている必要がある。更に、これらの微粒子に形成されている水酸基などにより、重合体粒子、或いはメタロキサン結合含有部等に結合し、上記の各粒子部を構成していてもよい。コロイドの使用量は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或いはSiO<sub>2</sub>に換算して、重合体粒子に対して重量比で0.001~100とすることが好ましい。この重量比は、特に0.01~50、更には0.1~10とすることがより好ましい。この重量比が0.001未満であると、各粒子部が十分に形成されず、好ましくない。一方、100を超えると、重合体粒子の硬度が高くなりすぎるため好ましくない。

【0027】重合体粒子への各種カップリング剤の結合並びに前記①の化合物及び②のコロイド状のアルミナ等の各種カップリング剤への反応、或いは重合体粒子への直接的な反応は、水或いはアルコール等の各種の有機溶媒を分散媒とする分散系において行うことができる。これら分散媒は1種のみであってもよいし、水とアルコール等、適宜の2種以上の分散媒を併用することもできる。尚、水を含む分散媒である場合は、重合体粒子を分散系に安定に、且つ均一に分散させるために、重合体粒子に水酸基、エポキシ基及びカルボキシル基等の親水性の官能基を導入しておくことが好ましい。また、これらの官能基を導入することによって、重合体粒子に各種カップリング剤或いは前記①の化合物及び②の化合物を、より容易に化学結合及び/又は非化学結合させることもできる。

【0028】アルコールとしては、メタノール、エタノ

10

20

30

40

50



ール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール等、低級飽和脂肪族アルコールを使用することが好ましい。これらのアルコールは1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、アルコール以外の有機溶媒としては、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド等を用いることができ、これらの有機溶媒、水及びアルコールを適宜の量比で併用することもできる。

【0029】また、この反応において、分散媒中の重合体粒子の含有量は、0.001~70重量%（以下、「%」は重量%である。）、特に0.01~50%、更には0.1~25%とすることが好ましい。この含有量が0.001%未満であると、複合粒子の収量が少なく、一方、70%を越えると、重合体粒子の分散安定性が低下し、複合化の段階でゲルが発生し易くなるため好ましくない。

【0030】更に、金属化合物部或いはシリカ粒子部を形成させるための反応は、加熱し、或いは触媒を用いることにより促進させることができる。加熱する場合、反応系の温度を40~100℃とすることが好ましい。また、触媒としては、酸、塩基、アルミニウム化合物及びスズ化合物等を用いることができる。特に、酸触媒及びアルミニウム触媒は反応促進の効果が大きい。更に、この製造方法においては、金属化合物部等を形成させた後、水又はアルカリ性水溶液によって分散体を希釈し、必要に応じてアルコール等の有機溶媒をエバポレータ等を用いて除去することが好ましい。

【0031】希釈は、水又はアンモニア水溶液及び水酸化カリウム水溶液等のアルカリ性水溶液を使用して行うことができる。このアルカリ性水溶液の濃度は、0.001~10%、特に0.01~1%であることが好ましい。尚、希釈操作は、分注機、ピペット等で複合粒子を含有する分散体を希釈液に少量ずつ滴下して行うことが好ましいが、複合粒子を含有する分散体を攪拌しながら水又はアルカリ性水溶液を添加してもよい。

【0032】上記「複合粒子」の形状は特に限定されないが、より球形に近いものが好ましい。その平均粒径（球相当径として）は0.03~100 $\mu$ mであることが好ましく、特に0.05~20 $\mu$ m、更には0.05~1.0 $\mu$ mであることがより好ましい。この平均粒径が0.03 $\mu$ m未満であると、粒径が小さすぎて、電子材料、磁性材料、光学材料、研磨材料等、各種の用途において所要の特性が得られず、平均粒径が100 $\mu$ mを越える場合は、複合粒子を含有する水系等の分散体の保存安定性が著しく低下するため好ましくない。尚、この複合粒子の平均粒径は重合体粒子の場合と同様の装置によって測定することができる。

【0033】この複合粒子は、第8発明のように、研磨剤として使用することができる。研磨剤は、この複合粒子のみを含有するものであってもよいし、更に、これに

酸、アルカリ、酸化剤及び界面活性剤等を配合した研磨剤とすることもできる。

【0034】また、第9発明のように、複合粒子と水とを含有する水系分散体として各種の用途において使用することができ、この水系分散体に、必要に応じて酸及び酸化剤等の所要成分を配合し、第10発明のように、磁気ディスク等の研磨剤として用いることもできる。水系分散体における複合粒子の含有量は0.001~70%であることが好ましい。この含有量は、特に0.01~50%、更には0.1~20%とすることがより好ましい。複合粒子の含有量が0.001%未満であると、電子材料、磁性材料、光学材料、研磨材料等の用途において所要の性能を得ることができず、70%を越える場合は、複合粒子を含有する水系分散体の保存安定性が著しく低下するため好ましくない。この水系分散体の媒体は水のみであってもよいし、アルコール等の有機溶媒を、重合体粒子が溶解することのない範囲で併用し、混合媒体とすることもできる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

(1) 重合体粒子の水分散体の調製

合成例1（ジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の調製例）

容量7リットルの4つ口フラスコに、イオン交換水を3353g及びアニオン系界面活性剤（三洋化成工業株式会社製、商品名「MON-7」）の15%水溶液を7.4g投入し、10分間攪拌した。その後、球状スチレン重合体（平均粒径；0.15 $\mu$ m）の32%水分散体を343g添加し、窒素ガスを吹き込みながら5分間攪拌した。次いで、フラスコをウォーターバスに浸漬し、温度が80℃に達した時点で過硫酸ソーダの2%水溶液を110g添加した。

【0036】その後、このフラスコに、イオン交換水344g、MON-7の15%水溶液147g、ノニオン系界面活性剤（花王株式会社製、商品名「E920」）の25%水溶液35g、及びジビニルベンゼン1100gを予め混合したものを3時間かけて連続的に投入した。次いで、フラスコの内容物を80℃で2時間反応させた後、メタクリル酸55g、イオン交換水550g、及び過硫酸ソーダの1%水溶液55gを更に添加し、80℃の温度を維持しつつ、2時間反応させた。その後、室温にまで冷却し、フィルタによって凝集物を除去し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体を得た。この水分散体の固形分濃度は19.8%であった。また、重合体粒子の平均粒径は0.33 $\mu$ mであった。

【0037】合成例2（ジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の他の調製例）

合成例1におけるメタクリル酸に代えて、アクリル酸55gを使用した他は合成例1の場合と同様にしてジビニ



ルベンゼン重合体粒子の水分散体を得た。この水分散体の固形分濃度は19.7%であった。また、重合体粒子の平均粒径は0.31 $\mu$ mであった。

【0038】合成例3（スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体の調製例）

容量7リットルの4つ口フラスコに、イオン交換水を5078g、アニオン系界面活性剤（花王株式会社製、商品名「エマルAD-25R」）の1%水溶液を112g、スチレンを119g、及びメタクリル酸を21g投入し、窒素ガスによってバージしながら5分間撹拌した。その後、フラスコをウォーターバスに浸漬し、温度が75℃に達した時点で過硫酸アンモニウムの5%水溶液を140g添加した。

【0039】次いで、75℃の温度で1時間反応させた後、このフラスコに、1232gのスチレンと28gのメタクリル酸との混合物を、4時間かけて連続的に投入し、75℃で3時間反応させた後、室温にまで冷却し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体を得た。この水分散体の固形分濃度は20%であった。また、重合体粒子の平均粒径は0.19 $\mu$ mであった。

【0040】（2）複合粒子を含む水系分散体の製造実施例1（合成例1の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の製造例）合成例1で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の固形分が40%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈した後、10分間撹拌し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。その後、容量2リットルの3つ口フラスコに、この水/2-プロパノール混合分散体を533g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、撹拌した。次いで、シランカップリング剤である $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下、「GPTS」と略記する。）11gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた後、室温にまで冷却した。

【0041】その後、アルミニウムエトキシド200gを2時間かけて連続的に添加し、2時間反応させた。次いで、イオン交換水を1000g投入して1時間撹拌し、更に水酸化カリウムの1%水溶液を50g添加して1時間撹拌を続けた後、室温にまで冷却した。その後、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が12%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.42 $\mu$ mであった。

【0042】実施例2（合成例1の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）

実施例1における水酸化カリウム水溶液を10%のアンモニア水に代えた他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が11%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.42 $\mu$ mであった。

【0043】実施例3（合成例1の重合体粒子を用いて

得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）

合成例1で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の固形分が40%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が24%になるまで希釈し、その後、10分間撹拌し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。その後、容量300ミリリットルの3つ口フラスコに、この水/2-プロパノール混合分散体を170g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、撹拌した。次いで、GPTS10gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた後、室温にまで冷却した。

【0044】その後、このGPTSが結合された重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体（固形分；22%）36gを、容量300ミリリットルの他のフラスコに投入し、これに2-プロパノールを39g添加し、45℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、撹拌した。次いで、アルミニウムエトキシド79gを2時間かけて連続的に添加し、2時間反応させた。反応終了後、冷却し、反応液150gを水酸化カリウムの0.01%水溶液3リットル中に連続的に滴下し、その後、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が8%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.42 $\mu$ mであった。

【0045】実施例4（合成例2の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の製造例）

合成例2で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体の固形分が37%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間撹拌し、ジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0046】次いで、実施例1における合成例1で得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を、上記の水/2-プロパノール混合分散体に代え、シランカップリング剤をGPTSからN- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン9gに代えた他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が12%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.48 $\mu$ mであった。

【0047】実施例5（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の製造例）

合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体の固形分が36%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間撹拌し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水/2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0048】次いで、実施例1における合成例1において得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水/2-プロ

13

パノール混合分散体を、上記の水／2-プロパノール混合分散体に代え、GPTSを10g、アルミニウムエトキシドを100g、更に水酸化カリウム水溶液を10%のアンモニア水5gとした他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.25 $\mu$ mであった。

【0049】実施例6（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）

合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体の固形分が40%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水／2-プロパノール混合分散体を調製した。

【0050】次いで、容量2リットルの3つ口フラスコに、この水／2-プロパノール混合分散体を533g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。その後、GPTS11gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた。次いで、このフラスコにアルミニウムエトキシド100g及び気相法シリカの30% 2-プロパノール分散体120gを2時間かけて連続的に添加し、2時間反応させた。その後、水酸化カリウムの1%水溶液を50g添加して1時間攪拌を続けた後、イオン交換水を1000g投入して室温まで冷却した。次いで、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が9%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.24 $\mu$ mであった。

【0051】実施例7（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）  
実施例1において用いた合成例1のジビニルベンゼン重合体粒子の水分散体を、合成例3のスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体に代え、アルミニウムエトキシドをアルミニウムプロポキシドに代えた他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.21 $\mu$ mであった。

【0052】実施例8（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）  
容量2リットルの3つ口フラスコに、合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体（固形分；20%）を421g投入し、60℃に調温されたウォーターバスに浸漬し、攪拌した。その後、GPTS10gを2時間かけて連続的に添加し、60℃で3時間反応させた。次いで、このフラスコにジルコニウム-tert-ブトキシド15gを2時間かけて連続的に添加して1時間攪拌を続けた後、イオン交換水を1000g投入して室温にまで冷却した。その後、2-プロパノールを除去し、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.22 $\mu$ m

14

mであった。

【0053】実施例9（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）

合成例3で得られたスチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水分散体の固形分が39%になるまで加熱、濃縮し、冷却後、2-プロパノールを添加して固形分が15%になるまで希釈し、その後、10分間攪拌し、スチレン-メタクリル酸共重合体粒子の水／2-プロパノール混合分散体を調製した。

10 【0054】次いで、実施例1における合成例1において得られたジビニルベンゼン重合体粒子の水／2-プロパノール混合分散体を、上記の水／2-プロパノール混合分散体に代え、GPTSの添加を省略した他は、実施例1と同様にして、固形分濃度が9%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.23 $\mu$ mであった。

20 【0055】実施例10（合成例3の重合体粒子を用いて得られる複合粒子の水系分散体の他の製造例）  
GPTSの添加を省略した他は実施例8と同様にして、固形分濃度が10%である複合粒子の水系分散体を得た。また、複合粒子の平均粒径は0.21 $\mu$ mであった。

【0056】（3）磁気ディスク基板研磨用組成物への応用例

実施例1、6及び8で得られた水系分散体に含有される複合粒子の濃度が5重量%となるように水によって希釈し、この希釈液に、研磨促進剤として硝酸アルミニウムを5%濃度となるように添加し、研磨剤を得た。また、比較のため、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「スノーテックス20」）、ヒュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、商品名「アエロジル#90」）をそれぞれ5%含む他は同一組成の研磨剤を調製した。

30 【0057】上記の研磨剤を用い、以下の条件で磁気ディスク基板を研磨し、研磨速度及び研磨傷の有無を評価した。

<研磨条件>

基板：Ni-P無電解めっきを施した3.5インチのアルミディスク（1段研磨済み）

40 研磨装置：ラップマスターSFT株式会社製、型式「LM-15C」

研磨パッド：Rodel（米国）社製、商品名「ポリテックス DG」

加工圧力：70g/cm<sup>2</sup>

定盤回転数：50rpm

研磨剤供給量：15ミリリットル/分

研磨時間：10分

【0058】<評価方法>

50 研磨速度：研磨によるディスクの重量減から下記の式によって研磨速度を求めた。

15

研磨速度 (nm/分) =  $[(W/d) / S] \times 10^7$

W; 1分間当たりの研磨による重量減、d; Ni-P無電解めっきの密度、S; 被研磨面積

研磨傷: 研磨したディスクを洗浄し、乾燥した後、暗室内でスポットライトを当て、目視で研磨傷の有無を観察した。評価基準は下記のとおりである。

\*

表 1

16

\* ◎; 研磨傷が観察されない、○; 研磨傷が僅かに観察される、×; 問題となる大きさの研磨傷が複数観察される。

以上の評価結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

| 研磨砥粒の種類        | 研磨速度<br>(nm/分) | 研磨傷の有無 | 総合判定 |
|----------------|----------------|--------|------|
| 実施例1で得られた重合体粒子 | 185            | ◎      | ○    |
| 実施例6で得られた重合体粒子 | 270            | ◎      | ○    |
| 実施例8で得られた重合体粒子 | 240            | ○      | ○    |
| コロイダルシリカ       | 128            | ×      | ×    |
| ヒュームドシリカ       | 145            | ×      | ×    |

【0060】表1の結果によれば、本発明の水系分散体を研磨剤として使用し、磁気ディスクを研磨した場合、研磨速度が大きく、研磨傷も発生しないことが分かる。一方、コロイダルシリカ又はヒュームドシリカを用いた場合は、研磨速度はやや低い程度であるものの、多数の研磨傷が観察された。

【0061】

【発明の効果】第1乃至4発明によれば、十分な強度と硬度とを有し、耐熱性に優れ、電子材料、磁性材料、光学材料、研磨材料等、各種の用途において有用な複合粒

子を得ることができる。また、第5乃至7発明によれば、第1乃至4発明の特定の複合粒子を容易に製造することができる。特に、第7発明によれば、連結用化合物を用いなくても同様に特定の複合粒子を製造することができる。更に、第8発明によれば、この複合粒子を含有する研磨剤が得られ、第9発明によれば、電子材料、磁性材料、光学材料等、各種の用途において有用な水分散体を得ることができ、この水系分散体は、第10発明のように、特に、磁気ディスク用等の研磨剤として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 09 C 1/28  
3/10

識別記号

F I

C 09 C 1/28  
3/10

テームコード (参考)

(72) 発明者 飯尾 章

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム (参考)

3C058 AA07 CA01 CB01 DA02  
4G076 AA02 AA18 AA26 BA14 BB08  
BC02 BD02 CA26 DA01 DA02  
DA07 DA16 DA25 DA30  
4J037 AA08 AA18 AA22 AA25 AA30  
CB05 CB23 CB26 DD23 EE02  
EE03 EE08 EE28 EE43